

06

Особенности формирования структуры в быстрозакаленных ферритовых композициях при плазменном распылении

© А.А. Лепешев,^{2,3} И.В. Карпов,^{1,2} А.В. Ушаков,^{1,2} Г.Е. Нагибин^{1,2}, Е.А. Дорожкина,¹
О.Н. Карпова,¹ В.Г. Дёмин,¹ А.А. Шайхадинов¹

¹ Сибирский государственный аэрокосмический университет,
660037 Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
660074 Красноярск, Россия

³ Красноярский научный центр СО РАН,
660036 Красноярск, Россия
e-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступило в Редакцию 20 октября 2016 г.)

Выявлены особенности влияния скорости закалки на формирование структуры в ферритах–шпинелях. Установлено, что с повышением скорости закалки происходит последовательное разупорядочение разновесной шпинельной структуры. На первом этапе наблюдается статистически равномерное или близкое к нему перераспределение катионов по узлам кристаллической решетки. В дальнейшем наблюдается разрушение ГЦК структуры анионного остова, нарушается трансляционная симметрия и возникает топологический беспорядок. Образующееся кластерное структурное состояние является термодинамически неустойчивым, и при нагревании закаленных ферритов происходит поэтапное выделение энергии. Это способствует повышению активности ферритовых порошков в твердофазных и каталитических реакциях.

DOI: 10.21883/JTF.2017.06.44513.2072

Введение

В настоящее время [1–6] ввиду относительной простоты и высокой производительности широкое распространение получили технологии изготовления аморфных материалов, основанные на сверхбыстрой закалке расплава. Реализуемая при этом скорость охлаждения, характеризующая интенсивностью отвода тепла из закаливаемого объема, в основном определяется толщиной образца, его теплопроводностью и теплопередачей на границе раздела расплава — закалочная поверхность.

Экспериментальные результаты, приведенные в работах [3,7], показывают, что даже при достижении высоких скоростей закалки ($\sim 10^8$ deg/s) получить полностью аморфное состояние в ферритах–шпинелях не удается. Это связано с особенностями шпинельной структуры, которая остается устойчивой при термодинамически неравновесном статистическом распределении катионов по подрешеткам и сохраняется при значительных отклонениях от стехиометрии. Учитывая это, для аморфизации ферритов можно использовать различного рода стеклообразующие добавки (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 и др.), снижающие критическую скорость охлаждения при переходе соединения в аморфное состояние.

Известны работы [7,8], в которых магнитное упорядочение наблюдалось в боратных, силикатных и фосфатных стеклах. Поскольку содержание магнитной компоненты в аморфных композициях, как правило, не превышало трети состава, то в этих случаях правильной было бы говорить о магнитных добавках в боратные, силикатные и фосфатные стекла. Вместе с тем есть основания полагать, что с увеличением скорости за-

калки, например при использовании плазменной технологии, могут быть получены аморфные соединения со значительно меньшим содержанием стеклообразующих добавок.

Целью настоящей работы является исследование влияния условий закалки ферритовых композиций шпинель + пятиокись фосфора на формирование структуры и фазового состава аморфных ферритовых композиций, полученных плазменным распылением.

Методики эксперимента

В настоящей работе детальному исследованию были подвергнуты композиции ферритов с пятиокисью фосфора. Эти соединения после перехода в аморфное состояние при определенных составах остаются ферромагнитными и „наследуют“ некоторые характеристики исходных ферритов.

Приготовление ферритовых композиций $(1-x)MeFe_2O_4 \cdot xP_2O_5$ осуществлялось поэтапно. Сначала проводился синтез феррита из исходных окислов по керамической технологии, а затем после добавки в необходимом количестве пятиокиси фосфора спекание смеси при температуре $T = 1100$ К. Изготовленный из спеченного композита порошок, дисперсностью $50 < d < 80 \mu m$ распылялся на пластину, внутреннюю поверхность быстровращающегося медного диска или в воду. Распыление производилось в среде ($Ar + CO_2$) плазмы с объемным отношением компонентов $Ar/CO_2 = 1/3$, при мощности дугового разряда не превышавшей 10 kW. В ряде случаев с целью

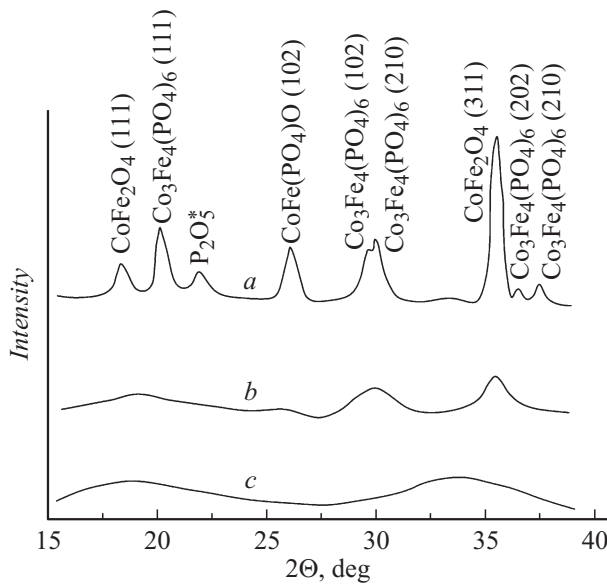


Рис. 1. Рентгенограммы закаленных порошков композиций на основе кобальтового феррита $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$.

исключения зависимости свойств материала от условия его получения технологические параметры распыления поддерживались неизменными.

Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в CuK_α -монохроматическом излучении.

Морфологические и структурные исследования образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе JEOL JSM-7001F.

Термографические исследования проводились на приборе синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449 Jupiter. Образцы нагревали со скоростью 12 deg/min.

Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа можно заключить, что полученные после спекания кристаллические ферритовые композиции являются многофазными системами, в основном состоящими из шпинели и оксифосфатных соединений металлов. Количественные соотношения наблюдаемых фаз определялись составом исходных ингредиентов (феррит + P_2O_5) и условиями заделки.

После плазменного распыления и закалки на диске характер спектров рентгеновской дифракции ферритовых композиций существенно изменялся. Наблюдалось уширение и исчезновение резких дифракционных линий, типичных для дальнего кристаллического порядка, и появление отчетливо выраженного диффузного рассеяния, характерного для аморфного состояния.

В качестве примера таких изменений на рис. 1 приведены рентгенограммы закаленных порошков композиций на основе кобальтового феррита $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$.

Дифракционная картина образцов с малым содержанием P_2O_5 (порядка 10–35%) представляет группу уширенных рефлексов, соответствующих шпинельной структуре. Поскольку при закалке в первую очередь аморфизируются соединения, содержащие фосфор, можно полагать, что в этом случае образцы находятся в аморфно-кристаллическом состоянии. Рентгеновские спектры ферритовых композиций при концентрациях P_2O_5 , превышающих 35%, уже не содержат брэгговских рефлексов, что указывает на рентгено-аморфное состояние исследуемых образцов.

Следует отметить, что при одинаковых условиях заделки минимальная концентрация P_2O_5 , при которой наблюдается переход в рентгено-аморфное состояние, может характеризовать склонность ферритовых композиций к аморфизации. Если по этому признаку выстроить ферриты, входящие в состав композиций, то получится следующий порядок: Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , Mn-Zn -феррит, Ni-Zn -феррит, NiFe_2O_4 .

Интересная информация о структурном состоянии закаленных из расплава ферритов была получена при анализе спектров когерентного рассеяния тепловых нейтронов. На нейтронограммах закаленных ферритов наблюдалось заметное изменение соотношений интенсивности брэгговских рефлексов и появление дополнительных дифракционных максимумов, отсутствующих в исходном состоянии. Такие изменения дифракционной картины указывают на различный характер распределения катионов по подрешеткам шпинельной структуры исходных и закаленных ферритов.

В общем случае равновесное распределение катионов по узлам кристаллической решетки определяется минимумом свободной энергии и зависит от ряда факторов. К основным из них следует отнести: наличие неэквивалентных с энергетической точки зрения катионных позиций; симметрию химических связей и степень их ковалентности; симметрию кристаллического поля и его влияние на характер расщепления электронных уровней катиона.

Для установления равновесного распределения, соответствующего заданной температуре, необходима достаточно интенсивная диффузия атомов. Если охлаждение протекает медленно, то распределение катионов при комнатной температуре примерно соответствует равновесному распределению при температуре, при которой практически прекращается диффузия. В случае сверхбыстрой закалки ферритов из расплава следует ожидать „замораживания“ высокотемпературного состояния с распределением катионов по подрешеткам, приближающимся к статистическому ($\delta = 1/3$).

Проанализируем изменения дифракционной картины закаленных образцов на примере Mn-Zn -феррита (рис. 2). Исследуемый Mn-Zn -феррит ($\text{Mn}_{0,5}^{2+}\text{Zn}_{0,5}^{2+}[\text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$) является нормальной шпинелью с упорядоченным распределением катионов по подрешеткам. Очевидно, что в этом случае относительные концентрации тетраэдрических узлов и

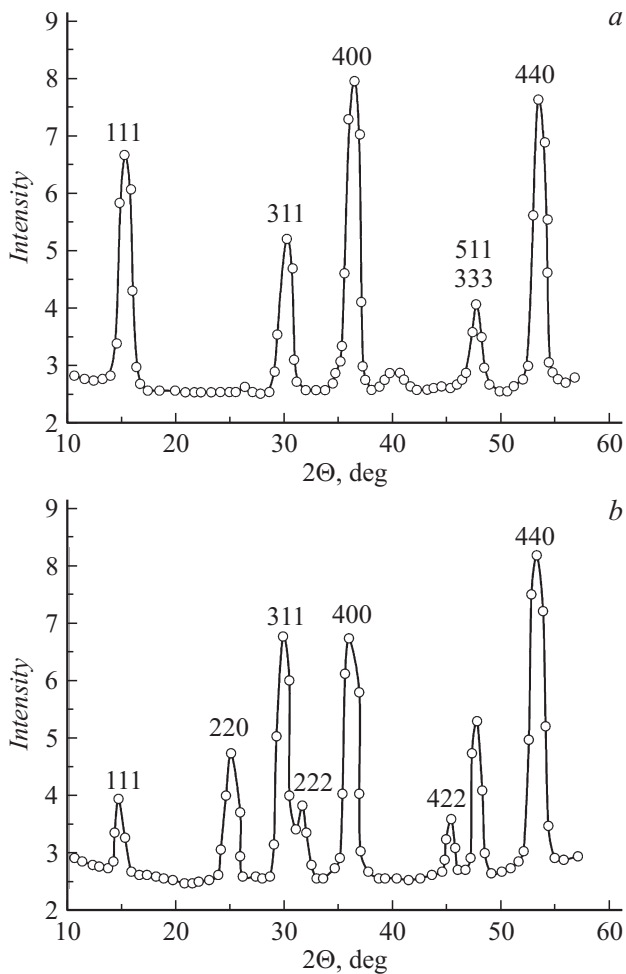


Рис. 2. Нейтронограммы Mn–Zn-феррита при $T = 300$ K ($\lambda = 1.29$ Å): *a* — исходный феррит, *b* — после.

двухвалентных ионов будут равны $\eta = 1/3$, а степень обращенности δ и степень дальнего порядка S — соответственно $\delta = 1$ и $S = 1$.

Ввиду того что амплитуда когерентного рассеяния тепловых нейтронов ядрами цинка положительна, а марганца — отрицательна, средняя амплитуда рассеяния b_{8a} ядрами ионов, локализованных в $8a$ позициях, практически равна нулю. По этой причине на нейтронограмме исходного Mn–Zn феррита отсутствуют рефлексы (220) и (422), интенсивность которых в основном определяется рассеянием нейтронов ионами тетраэдрической подрешетки (рис. 2, *a*).

Совершенно иной характер нейтронной дифракции имеет распыленный в плазме и закаленный на вращающемся диске Mn–Zn-феррит подрешетки (рис. 2, *b*). На нейтронограмме наблюдается изменение интенсивностей существующих (рефлексы (111), (311), (400) и др.) и появление отсутствующих в исходном спектре (рефлексы (220) и (422)) дифракционных максимумов.

Такой феррит является разупорядоченным и имеет отличные от равновесного состояния степени обращенности и дальнего порядка ($\delta \neq 1$, $S \neq 1$).

Таким образом, при плазменном распылении и закалке феррита из расплава происходит существенное перераспределение катионов не только в пределах одной подрешетки, но и между различными кристаллографическими положениями — тетраэдрическими и октаэдрическими. Следует также отметить, что с увеличением скорости закалки реализуется структурное состояние, близкое к статистическому ($\delta \neq 1/3$, $S \neq 1$).

Термодинамически неравновесное структурное состояние, полученное при закалке ферритов из расплава, устойчиво при комнатной температуре в течение длительного времени. Однако при нагревании по мере достижения температур, достаточных для преодоления потенциальных барьеров, начинается процесс диффузионного перераспределения ионов, приводящий в конечном счете к равновесному распределению катионов по подрешеткам при данной температуре. Поскольку такой процесс протекает в определенных температурных областях и сопровождается выделением энергии,

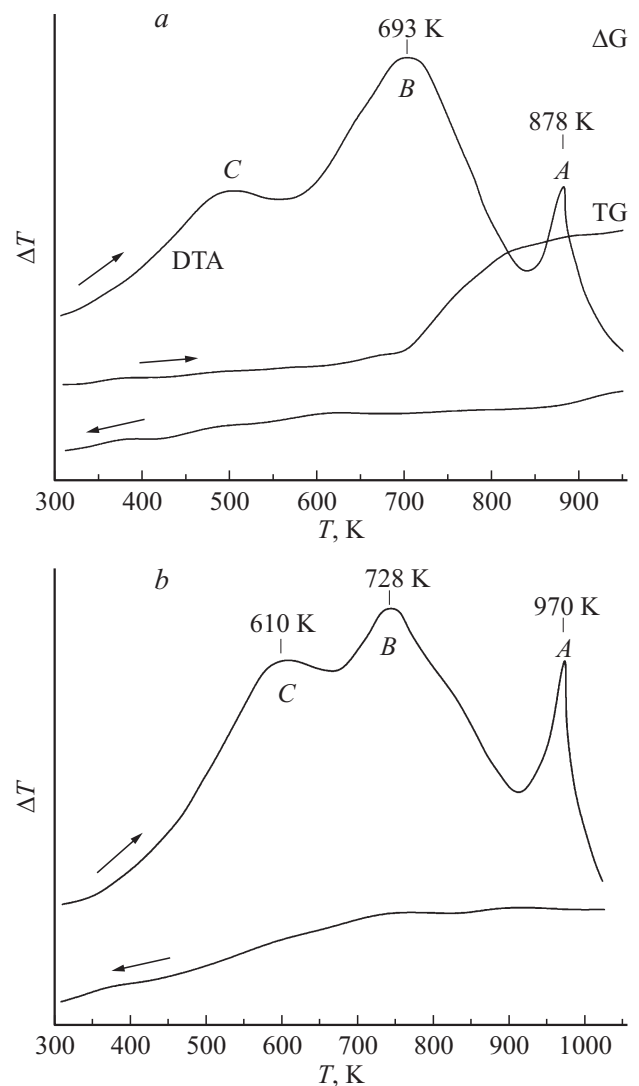


Рис. 3. Термограммы закаленных порошков магнетита (*a*) и Ni–Zn-феррита (*b*).

он может быть зафиксирован, например, с помощью термографических исследований.

На рис. 3 приведены термограммы закаленных порошков магнетита и Ni–Zn-феррита, снятые при скорости нагрева 12 grad/min. На кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) отчетливо видны характерные температурные области (стадии *A*, *B* и *C*) экзотермических реакций, подтверждающих неравновесное состояние исследуемых образцов. Для выяснения природы наблюдаемых стадий тепловыделения закаленные ферриты подвергались отжигу при возрастающих температурах и последующему исследованию структурного состояния. Было установлено, что стадия *B* (для магнетита — 728 К и Ni–Zn-феррита — 693 К) соответствует реакции катионного перераспределения и возврату статистического распределения катионов к исходному термодинамически равновесному. Низкотемпературные максимумы ДТА (стадия *C*) наблюдаются в более широкой температурной области и могут быть связаны как с релаксацией локальных напряжений, так и с перераспределением катионов по неэквивалентным позициям отдельной подрешетки [3,9].

Узкий высокотемпературный максимум (стадия *A*, для магнетита ~ 970 К и Ni–Zn-феррита ~ 878 К) фиксируется на образцах феррита, полученных закалкой на вращающемся медном диске, и может быть однозначно отождествлен с переходом из аморфного в кристаллическое состояние. Интенсивность максимума зависит от скорости закалки, и его относительно небольшая величина свидетельствует о малой доле аморфной фазы в полученных ферритовых порошках.

Отметим, что в ряде случаев на процесс перераспределения катионов (стадия *B*) могут накладываться окислительные реакции, протекающие с дополнительным тепловыделением и сопровождающиеся изменением веса образца (кривая TG). Как видно, для Ni–Zn-феррита максимум скорости этого изменения DTG приходится на температуру $T = 748^{\circ}\text{C}$.

Заключение

Таким образом, условия, при которых проводится плазменное распыление и последующая закалка ферритовых порошков, в значительной степени определяют их структурное состояние. С повышением скорости охлаждения наблюдается последовательное разупорядочение равновесной шпинельной структуры. Сначала происходит статистически равномерное или близкое к нему перераспределение катионов по узлам решетки, а затем появляются частично аморфизированные области.

Образующееся термодинамически неравновесное состояние сказывается на характере экзотермических процессов, протекающих при нагревании, и способствует повышению активности ферритовых порошков в твердофазных и каталитических реакциях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований

(проект № 16-48-242101/16), Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научного проекта № 03/16.

Список литературы

- [1] *Самойленко З.А., Абрамов В.С., Ивахненко Н.Н.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 15. С. 80–86.
- [2] *Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 7. С. 8–15.
- [3] *Лепешев А.А.* Плазменное напыление аморфных и нанокристаллических материалов. Красноярск: Изд-во Сибирского федерального ун-та, 2013. 224 с.
- [4] *Лепешев А.А., Рожкова Е.А., Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю.* // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 12. С. 2406–2411.
- [5] *Лепешев А.А., Баюков О.А., Рожкова Е.А., Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю.* // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 2. С. 243–247.
- [6] *Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю., Шайхадиев А.А.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. С. 105–109.
- [7] *Sugimoto M., Hiratsuka N.* // JMMM. 1983. Vol. 3. P. 1533.
- [8] *Sugimoto M., Hiratsuka N.* // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 21. P. 197.
- [9] *Домашевская Э.П., Чернышев А.В., Турищев С.Ю., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Марченко Д.Е.* // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 6. С. 1202–1210.